

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
Please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 1989:497976 CAPLUS Full-text

DOCUMENT NUMBER: 111:97976

TITLE: Manufacture of low-molecular-weight water-soluble polymers

INVENTOR(S): Kondo, Akihiro; Igarashi, Tadashi; Tsushima, Rikio

PATENT ASSIGNEE(S): Kao Corp., Japan

SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.

CODEN: JKXXAF

DOCUMENT TYPE: Patent

LANGUAGE: Japanese

FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1

PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 01038403	A2	19890208	JP 1987-195557	19870805 <--

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1987-195557 19870805

AB Polymers, useful for scale retarders, pigment dispersants, metal ion blocking agents, etc., are manufactured by radical-polymerizing ≥ 1 water-soluble vinyl monomer in the presence of water-soluble azo-type radical polymerization initiators and 0.1-30 mol% HSO₃⁻ in aqueous solvents. Thus, 4.7% Na acrylate was polymerized at 50° for 120 min in the presence of 0.14% 2,2'-azobis(2-amidinopropane).2HCl and 0.52% NaHSO₃ (10 mol% monomer) to give a polymer having number average mol. weight (Mn) 15,200, vs. (Mn) 300,000 for the polymer prepared similarly without NaHSO₃.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-38403

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月8日

C 08 F 2/10

MBC

7224-4J

2/00

MCY

7224-4J

4/04

104
MEG

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 低分子量水溶性重合体の製造方法

⑯ 特 願 昭62-195557

⑰ 出 願 昭62(1987)8月5日

⑱ 発 明 者 近 藤 昭 裕 和歌山県和歌山市西浜1130

⑲ 発 明 者 五 十 嵐 正 和歌山県和歌山市金竜寺町4-1

⑳ 発 明 者 津 嶋 力 雄 和歌山県和歌山市秋葉町4-21

㉑ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

㉒ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

低分子量水溶性重合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1 水系溶媒中で、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤によって一種または二種以上の水溶性ビニルモノマーをラジカル重合させる際に、モノマーに対して0.1～30モル%の亜硫酸水素イオンを存在させることを特徴とする低分子量水溶性重合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はスケール抑制剤、顔料分散剤、金属イオン封鎖剤、洗剤用ビルダー、増粘剤、パイソグーなどの用途に有用な低分子量水溶性重合体の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

上記の用途等に用いられるポリアクリル酸

(塩)、ポリメタクリル酸(塩)、ポリアクリルアミド、ポリアミン等の低分子量水溶性重合

体の製法としては従来、いくつかの方法が提案されているが、該低分子量水溶性重合体を水溶性ビニルモノマーのラジカル重合によって製造する場合、一般には、(Ⅰ)開始剤濃度を高める、(Ⅱ)モノマー濃度を低める、(Ⅲ)重合温度を高める、等の低分子量の重合体が生成しやすい重合条件を設定する方法或いは連鎖移動剤を使用する方法が採用されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、前記のうち重合条件を選ぶ方法では、比較的分子量の低い重合体を得ることはできるものの、例えば分子量5000以下の低分子量重合体を再現性良く製造することは困難である。また、上記(Ⅰ)では開始剤由来の不純物が製品中に大量に混入する、(Ⅱ)では重合完結までに長時間を要し、しかも高濃度の製品が得られない、また(Ⅲ)では製品が着色するといった問題もある。

一方、後者の連鎖移動剤を使用する方法では連鎖移動剤の濃度を変えることによって分子量

数万から数千の比較的分子量の低い重合体から、分子量5000以下の低分子量重合体まで再現性よくその分子量を制御して製造できるという利点がある。しかし、現在、連鎖移動剤として使用されている化合物の多くはメルカプトエタノール、チオグリコール酸、 β -メルカプトプロピオン酸といったメルカプトan誘導体であり、それらを使用した場合、製品の臭いが悪くなるという問題がある。

これに対して、L.E.Dannals は米国特許第3646099号において、亜硫酸水素ナトリウムの如き亜硫酸水素塩に対して少量の過硫酸塩や過酸化水素の如き酸化剤を組み合わせた開始剤を使用して水溶性ビニルモノマーのオリゴマーを製造する方法を開示している。この方法にはモノマーと亜硫酸水素塩との比率を変えることによって生成重合体の分子量を制御できる利点があるものの、亜硫酸水素塩と酸化剤との間の酸化・還元反応の結果、反応系中に添加した酸化剤が急速に消費されるため、酸化剤を連続的に

いは分割して少量ずつ添加しなくてはならず、重合操作が面倒であるという問題点がある。

一方、特公昭46-9350号公報には、亜硫酸水素ナトリウム水溶液中で、銅(II)イオンを促進剤として用い、酸素または空気を吹き込みながらアクリロニトリルあるいはメタクリル酸メチルの重合を行い、低重合度の重合体を得る方法が開示されている。また、特公昭60-24806号公報には、アクリル酸塩系モノマーと亜硫酸水素ナトリウムの両者を、水系反応媒体中に連続的に添加し、これに空気を吹き込み、微気泡にして反応媒体と接触させながら重合し、アクリル酸塩系低分子量重合体を製造する方法が開示されている。しかし、これらの方法では、製造できる重合体の種類に限られる、特殊な反応装置が必要である等の問題点がある。

また、特開昭54-145782号公報には、アクリルアミドの重合に際し、アゾ系重合触媒とモノマーに対し3~200ppmの酸性亜硫酸ソーダ及び/または亜硫酸ソーダを存在させる方法が開示

されている。しかし、この方法では、本発明者らが目的とする低分子量重合体は得られなかった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記の従来の低分子量水溶性重合体の製造方法の有する問題点を解決するために鋭意検討した結果、特定量の亜硫酸水素イオンの存在下、水溶性のアゾ系ラジカル重合開始剤を使用して水溶性ビニルモノマーを重合させることにより、分子量数万までの低分子量水溶性重合体が再現性良く得られることを見出し本発明に至った。

即ち、本発明は、水系溶液中で、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤によって一種または二種以上の水溶性ビニルモノマーをラジカル重合させる際に、モノマーに対して0.1~30モル%の亜硫酸水素イオンを存在させることを特徴とする低分子量水溶性重合体の製造方法を提供するものである。

本発明において使用される水溶性ビニルモノ

マーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -ハロゲン置換アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸の如き α 、 β 不飽和カルボン酸及びこれらの塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の如き α 、 β -不飽和アミド誘導体、メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、3-スルホプロピルメタクリレート、3-スルホプロピルアクリレート、2-スルホエチルメタクリレート、2-スルホエチルアクリレート、3-ジメチル(メタクリロイルエチル)アンモニウムプロパンスルホネート、3-ジメチル(アクリロイルエチル)アンモニウムプロパンスルホネート、2-ジメチル(メタクリロイルエチル)アンモニウムエタンカルボキシレート、2-ジメチル(アクリロイルエチル)アンモニウムエタンカルボキシレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロ

キシエチルアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート（ポリエチレングリコール部分の重合度3～100）、ポリエチレングリコールモノアクリレート（ポリエチレングリコール部分の重合度3～100）の如き、アルコール残基に第四級アンモニウム基、スルホン酸基、スルホベタイン構造、カルボベタイン構造、ヒドロキシル基、ポリオキシエチレン基といったカチオン性、アニオン性、両イオン性あるいは非イオン性の親水性置換基を有する（メタ）アクリル酸エステル誘導体、スチレンスルホン酸アルカリ金属塩、ビニルベンジルスルホン酸アルカリ金属塩の如き水溶性のビニル芳香族系モノマー、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニルアミド、ビニルスルホン酸アルカリ金属塩、アクリロニトリル等が挙げられる。これらのモノマーはそれぞれ単独で用いることもできるし、二種以上を組み合わせた混合モノマーとして用いることも

できる。

本発明に使用される水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤としては、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩（塩酸塩、酢酸塩、硝酸塩）、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル-3-スルホン酸）およびそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸及びそのアルカリ金属塩やアンモニウム塩、2-（カルバモイルアゾ）-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス（N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン）、2,2'-アゾビス（イソブチルアミド）、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）プロピオノアミド）、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（1,1-ビス（ヒドロキシメチル）エチル）プロピオノアミド）、2,2'-アゾビス（2-メチル-N-（1,1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル）プロピオノアミド）等が挙げられる。

本発明においては、水系溶媒中で、上記の水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤によって、前記

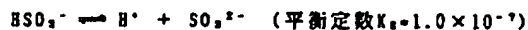
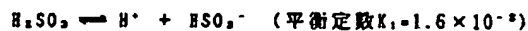
のモノマーをラジカル重合させるに際して、重合反応系中に特定量の亜硫酸水素イオンを存在せしめる。

本発明に使用される溶媒としては水が好適であるが、モノマーの溶解度を増すために亜硫酸水素イオンの溶解性を阻害しない範囲で、メタノール、エタノール、プロパノールの如き低級アルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドの如きアミド類やジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランの如きエーテル類を添加した水も使用することができる。

本発明に使用される亜硫酸水素イオンは、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素アンモニウムの如きそれを陰イオン成分とする金属塩あるいはアンモニウム塩として反応溶媒中に直接導入しても良いし、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウムの如き亜硫酸イオンを陰イオン成分とする金属塩やアンモニウム塩又は亜二チオン酸ナトリ

ウム、亜二チオン酸カリウムの如き亜二チオン酸塩を反応溶媒に加えて発生させても良いし、あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの如き金属水酸化物の水溶液やアンモニア水に亜硫酸ガスを導入することによって反応溶媒中に発生させても良い。

亜硫酸水素イオンは、水溶液中において亜硫酸イオンとの間に次の平衡を形成する。



そのため、水溶液のpHが9以上では亜硫酸水素イオンは系中にほとんど存在せず、又3以下では亜硫酸ガスとして系外に揮散する傾向がある。従って、本発明の重合はpH3～9、好ましくはpH4～8の範囲で行わなくてはならない。

上記のような方法で、重合反応系中に亜硫酸水素イオンを存在させることができるが、その量は、モノマーに対して0.1～30モル%の範囲が好ましく、より好ましくは1～30モル%の範囲であり、更に好ましくは5～25モル%の範囲

である。0.1 モル%より少ない場合、得られる重合体の分子量が高くなり、また、30モル%より多い場合は、亜硫酸水素イオンとビニルモノマーとの間で付加反応が起こり易くなり、重合体以外の副生成物が生じるので、いずれも好ましくない。

上記の水溶性ビニルモノマー、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤、亜硫酸水素イオン、及び溶媒を使用して、重合反応を行う場合には公知の溶液重合の手法を使用すれば良い。モノマー濃度は1～50重量%の範囲で適宜決めることができ、特に3～30重量%が好ましい。また、重合開始剤はモノマーに対して0.01～5モル%の量が用いられ、特に0.1～3モル%が好ましい。重合温度は重合開始剤及び溶媒の種類によって異なるが一般には10～95℃の範囲にあるのが望ましい。

また、重合反応を行う雰囲気は空気でも、窒素、二酸化炭素等の不活性ガスでも良いが、特に窒素雰囲気の場合が、生成物の着色がなく好

ましい。

本発明によれば、簡便な手法で低分子量水溶性重合体を再現性よく得ることができ、特に分子量約1000～約10万の低分子量水溶性重合体を製造する場合に好適である。

(実施例)

以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例及び比較例中の%は、特に断りのない限り重量%を意味するものとする。

実施例 1

攪拌装置、温度計、窒素導入管を備えた500 ml丸底フラスコにアクリル酸ナトリウム4.7%、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩0.14%、亜硫酸水素ナトリウム0.52% (モノマーに対し10モル%)を含むpH 5.1に調整した水溶液を仕込み、フラスコ内に窒素を吹き込みフラスコ内の酸素を除去し、50℃で120分間重合を行った。反応溶液を臭素付加法によって分

析したところ仕込みモノマーの96%が重合していることが分かった。又、得られたポリマーの分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定したところ、その数平均分子量は15200であった。尚、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの校正曲線はポリスチレンスルホン酸ナトリウムを標準物質として作成した。

実施例 2

実施例1と同一条件、但し、亜硫酸水素ナトリウムの濃度を0.78% (モノマーに対し15モル%)として重合を行った。重合率は94%で得られたポリマーの数平均分子量は9700であった。

実施例 3

実施例1と同一条件、但し、亜硫酸水素ナトリウムの濃度を1.0% (モノマーに対し20モル%)として重合を行った。重合率は91%で得られたポリマーの数平均分子量は6500であった。

実施例 4

実施例1と同一条件、但し、亜硫酸水素ナト

リウムの濃度を1.3% (モノマーに対し25モル%)として重合を行った。重合率は90%で得られたポリマーの数平均分子量は3800であった。

実施例 5

実施例1と同一条件、但し、亜硫酸水素ナトリウムの濃度を0.25% (モノマーに対し5モル%)として重合を行った。重合率は96%で得られたポリマーの数平均分子量は32000であった。

実施例 6～11

実施例1と同様にして表1に示す各種モノマー、開始剤、塩類を用いて重合を行った。いずれの場合にも、低分子量水溶性重合体が高い収率で得られた。

表

1

実施例	モノマー		開始剤		塩類			モノマーの 重合率	数平均分子量
	名 称	濃度 ^{a)} (wt%)	名 称	濃度 ^{a)} (wt%)	名 称	濃度 ^{b)} (wt%)	対モノマー モル%		
6	アクリルアミド	3.6	2,2'-アゾビス(2-アミジノ プロパン) 二塩酸塩	0.14	亜硫酸水素ナトリウム	1.3	25	97	3,200
7	2-アクリルアミド-2- メチルプロパンスルホン酸 ナトリウム	10.3	-	0.14	-	1.3	28	98	7,500
8	スチレンスルホン酸 ナトリウム	10.3	-	0.14	亜硫酸ナトリウム	1.6	25	97	8,600
9	アクリルアミド 及び 2-アクリルアミド-2- メチルプロパンスルホン酸 ナトリウム (重量比1:1混合物)	10.0	-	0.14	亜硫酸水素ナトリウム	1.3	19	92	11,200
10	アクリル酸ナトリウム	4.7	-	0.14	亜硫酸アンモニウム	1.7	30	90	4,600
11	アクリル酸ナトリウム	4.7	-	0.40	亜硫酸水素ナトリウム	1.3	25	93	3,600

a) 水溶液中の濃度

b) 臭素付加法により定量

比較例 1

実施例 1 と同一条件、但し、亜硫酸水素ナトリウムを加えないで重合を行った。重合率は 97% で数平均分子量は約 30 万であった。

比較例 2

実施例 1 と同一条件、但し、亜硫酸水素ナトリウムをモノマーに対し 110ppm (1×10^{-4} モル%) 用いて重合を行った。重合率は 96% で数平均分子量は約 25 万であった。

〔発明の効果〕

実施例 1 ～ 5 に示すように、亜硫酸水素塩の濃度を変えることによって、生成ポリマーの分子量を容易に制御することができる。更に、生成ポリマーには着色は認められず、又悪臭もない。本発明によって得られる低分子量水溶性重合体はスケール抑制剤、顔料分散剤、金属イオン封鎖剤、洗剤用ビルダー、増粘剤、バインダーなどの用途に好適に使用される。

出願人代理人 古 谷 肇